

①⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑪ **DE 33 14742 A1**

⑤① Int. Cl. 3:  
**C09C 3/12**  
C 08 K 9/06  
C 08 L 21/00

⑳ Aktenzeichen: P 33 14 742.6  
㉔ Anmeldetag: 23. 4. 83  
㉕ Offenlegungstag: 25. 10. 84

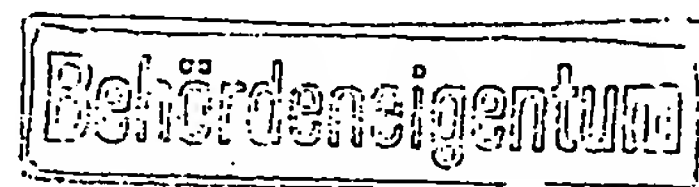
DE 33 14742 A1

㉑ Anmelder:

Degussa AG, 6000 Frankfurt, DE

㉒ Erfinder:

Kerner, Dieter, Dr.; Kleinschmit, Peter, Dr., 6450  
Hanau, DE; Parkhouse, Alan, 5047 Wesseling, DE;  
Wolff, Siegfried, 5303 Bornheim, DE



BEST AVAILABLE COPY

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ An der Oberfläche modifizierte natürliche oxidische oder silikatische Füllstoffe, ein Verfahren zur Herstellung und deren Verwendung

Die Erfindung betrifft die Modifizierung von natürlichen oxidischen oder silikatischen Füllstoffen mit wasserunlöslichen, schwefelhaltigen Organosiliciumverbindungen. Die Füllstoffe werden zu diesem Zweck in eine wäßrige Suspension überführt und mit den Organosiliciumverbindungen gegebenenfalls in Gegenwart eines Emulgators behandelt.

DE 33 14742 A1

21.04.1983  
83 141 KV

1

5

D e g u s s a Aktiengesellschaft  
Frankfurt am Main

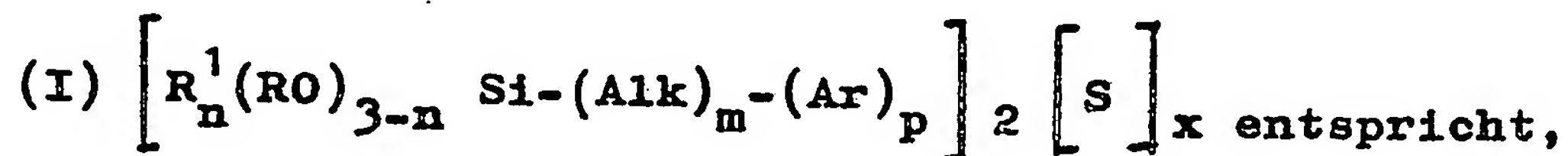
10

An der Oberfläche modifizierte natürliche  
oxidische oder silikatische Füllstoffe, ein  
Verfahren zur Herstellung und deren Verwendung

# 15 Patentansprüche

20

1. Natürliche oxidische oder silikatische Füll-  
stoffe, an der Oberfläche modifiziert mit mindestens  
einer Organosiliciumverbindung, dadurch gekenn-  
zeichnet, daß die Verbindung wasserunlöslich ist  
und der Formel (I)



25

in der bedeuten:

30

R und R<sup>1</sup> eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoff-  
atomen, den Phenylrest, wobei alle Reste R und R<sup>1</sup>  
jeweils die gleiche oder eine verschiedene Bedeu-  
tung haben können, R eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxi-  
gruppe, n: 0, 1 oder 2

35

Alk: einen zweiwertigen, geraden oder verzweigten  
Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen,  
m: 0 oder 1  
Ar: einen Arylenrest mit 6 bis 12 C-Atomen

...

1     p: 0 oder 1 mit der Maßgabe, daß p und m nicht  
gleichzeitig 0 bedeuten und  
x: eine Zahl von 2 bis 8.

5     2. Verfahren zur Herstellung von Füllstoffen gemäß  
Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man

10     a) bis zu 80 Gew.-% mindestens eine Organo-  
siliciumverbindung gemäß der Formel (I) in  
Wasser emulgiert, gegebenenfalls in Anwesenheit  
einer oberflächenaktiven Substanz

15     b) diese Emulsion mit der wässrigen Suspension  
eines oxidischen oder silikatischen, natürlichen  
Füllstoffs bei einer Temperatur von 10 bis  
50°C unter Rühren vermischt, daß in der Sus-  
pension 0,3 bis 15 Gew.-% der Organosilicium-  
verbindung(en) gemäß Formel (I), bezogen auf  
den Füllstoff, enthalten sind,

20     c) das Gemisch gegebenenfalls auf eine Temperatur  
von 50 bis 100°C aufheizt und

25     d) nach Ablauf von 10 bis 120 min den Füllstoff  
abfiltriert und bei 100 bis 150°C trocknet  
oder die Suspension sprühtrocknet.

30     3. Verwendung der Füllstoffe gemäß den Ansprüchen  
1 und 2 in form- und vulkanisierbaren Kautschuk-  
mischungen.

## . 3.

1           D e g u s s a   Aktiengesellschaft  
            Frankfurt am Main

5           An der Oberfläche modifizierte, natürliche  
            oxidische oder silikatische Füllstoffe, ein  
            Verfahren zur Herstellung und deren Verwendung

10          Die Erfindung betrifft mit Organosiliciumverbindungen  
            modifizierte natürliche   oxidische oder silikatische  
            Füllstoffe, ein Verfahren zur Herstellung und deren  
            Verwendung in vulkanisierbaren Kautschukmischungen.

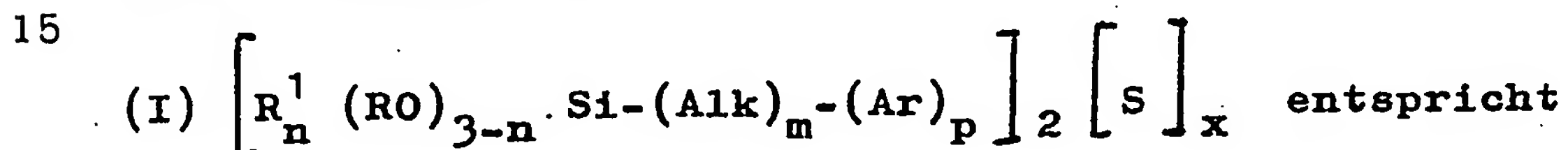
15          Es ist bekannt, oxidische Oberflächen mit Organo-  
            siliciumverbindungen zu behandeln, um durch diese  
            Vorbehandlung den Verbund zwischen oxidischem Füll-  
            stoff und organischen Polymeren unterschiedlichster  
            chemischer Zusammensetzung und damit die verstärkenden  
20          Eigenschaften der Füllstoffe in den Polymeren zu  
            verbessern.

            Zu diesem Zweck kann man z.B. die betreffende Organo-  
            siliciumverbindung in einem organischen Lösungsmittel  
25          auflösen und mit dieser Lösung anschließend z.B.  
            Clays behandeln (US-PS 3 227 675) Huber).

            Aus der US-PS 3 567 680 ist bekannt, in Wasser sus-  
            pendiertes Kaolin mit Mercapto- und Aminosilanen zu  
30          modifizieren. Die betreffenden Organosiliciumverbin-  
            dungen sind jedoch in den für die Modifizierung  
            nötigen Mengen wasserlöslich, so daß auch in diesem  
            Fall die Behandlung des Füllstoffs aus einer Lösung  
35          heraus erfolgt.

- 1 Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, mit wasser-  
unlöslichen Organosiliciumverbindungen modifizierte, mit  
Kautschuken verträgliche oxidische oder silikatische,  
feinteilige Füllstoffe und Verfahren zu ihrer Her-  
5 stellung zu finden, bei denen man trotz der Wasserun-  
löslichkeit Lösungsmittelfrei in wässriger Phase  
arbeiten kann.

Gegenstand der Erfindung sind mit Kautschuken ver-  
10 trägliche, oxidische oder silikatische, natürliche  
Füllstoffe, an der Oberfläche modifiziert mindestens  
einer Organosiliciumverbindung, die dadurch gekenn-  
zeichnet sind, daß die Verbindung wasserunlöslich ist  
und der Formel (I)



in der bedeuten:

20 R und  $R^1$  eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoff-  
atomen den Phenylrest, wobei alle Reste R und  $R^1$  je-  
weils die gleiche oder eine verschiedene Bedeutung  
haben können, R eine  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl- $C_1$ - $C_4$ -Alkoxigruppe,  
n: 0, 1 oder 2

25 Alk: einen zweiwertigen, geraden oder verzweigten  
Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen,  
m: 0 oder 1

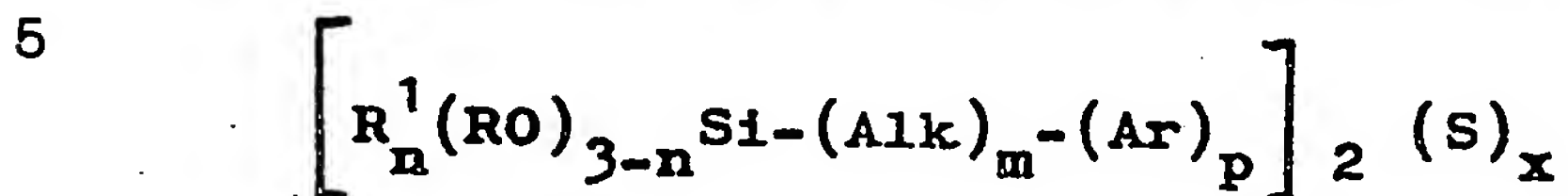
Ar: einen Arylenrest mit 6 bis 12 A-Atomen

30 p: 0 oder 1 mit der Maßgabe, daß p und m nicht gleich-  
zeitig 0 bedeuten und  
x: eine Zahl von 2 bis 8.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Ver-  
fahren zur Herstellung der modifizierten natürlichen  
oxidischen oder silikatischen Füllstoffe, das dadurch  
35

1 gekennzeichnet ist, daß man

a) bis zu 80 Gew.% mindestens einer wasserunlöslichen Organosiliciumverbindung mit der Formel I



in Wasser emulgiert, gegebenenfalls in Anwesenheit einer oberflächenaktiven Substanz,

10

b) diese Emulsion mit der wässrigen Suspension eines oxidischen oder silikatischen, feinteiligen Füllstoffes oder einer Mischung verschiedener Füllstoffe bei einer Temperatur von 10 bis 50 °C, bevorzugt bei Raumtemperatur, unter Rühren vermischt,

15

c) das Gemisch gegebenenfalls auf eine Temperatur von 50 bis 100 °C, bevorzugt von 60 bis 80 °C aufheizt,

20

d) und nach Ablauf von 10 bis 120 min, bevorzugt von 30 bis 60 min, den modifizierten Füllstoff abfiltriert und bei Temperaturen von 100 bis 150 °C, bevorzugt von 105 bis 120 °C, trocknet oder die Suspension sprühtrocknet.

25

Die Organosiliciumverbindungen mit der Formel I können einzeln oder auch als Gemisch verschiedener Verbindungen in Wasser emulgiert werden. Beläuft sich die Gesamtmenge dieser Verbindungen nach der Vermischung mit der Suspension auf weniger als 3 Gew.-% (bezogen auf die wässrige Suspension), wird eine oberflächenaktive Substanz zur Unterstützung der Emulsionsbildung zugesetzt.

30

35

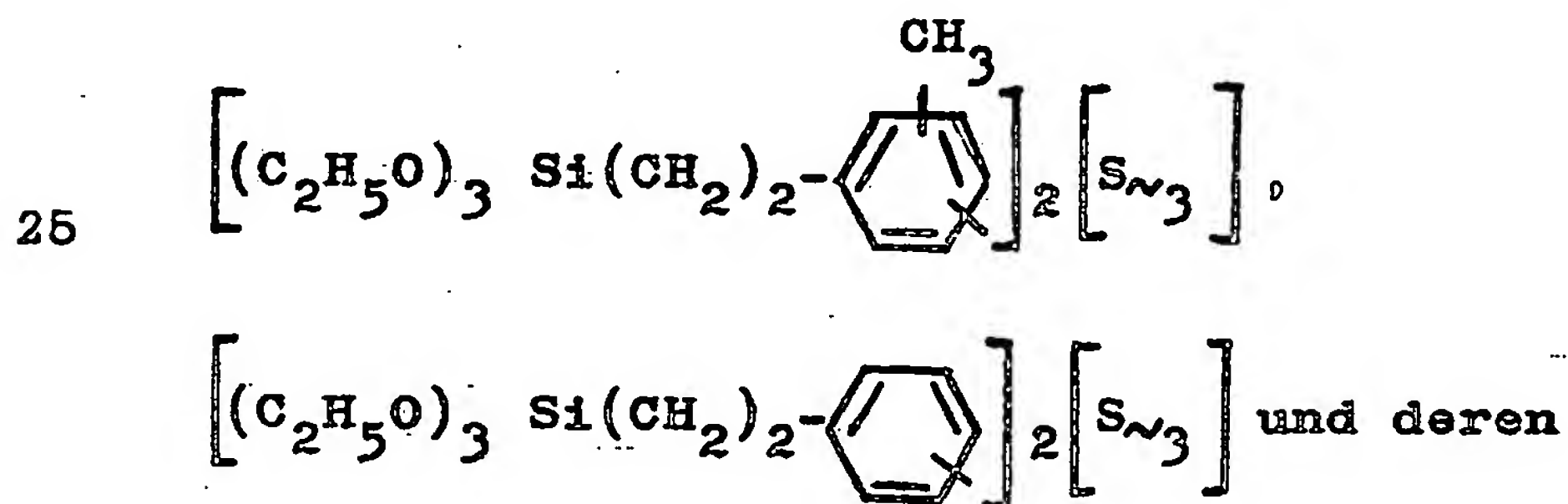
Dies ist bei Konzentrationen der Organosiliciumverbindung(en) ab 3 Gew.% nicht mehr notwendig, obwohl es hilfreich sein kann.



- 1 Man stellt die Emulsion bevorzugt bei Raumtemperatur her. Es sind aber auch Temperaturen geeignet, die bis zum Siedepunkt der wässrigen Emulsion reichen.
- 5 Die Konzentration der Organosiliciumverbindung(en) in der hergestellten Emulsion beläuft sich auf 10 bis 80 Gew.%, bevorzugt 20 bis 50 Gew.%, bezogen auf die Gesamtmenge der Emulsion.
- 10 Der pH-Wert der Emulsion liegt ebenso wie der pH-Wert der Füllstoffsuspension nach dem Zumischen der Emulsion im schwach sauren oder schwach alkalischen, bevorzugt aber bei einem pH-Wert von etwa 7.
- 15 Unter dem verwendeten Begriff wasserunlöslich ist zu verstehen:  
Nach dem Vermischen der Emulsion (ohne oberflächenaktive Substanz) mit der Suspension des Füllstoffs bildet sich  
20 um die Füllstoffteilchen herum im gewünschten pH- und Konzentrationsbereich keine klare Lösung der Organosiliciumverbindung(en). Es bleiben vielmehr die getrennten Phasen Wasser und Organosiliciumverbindung bestehen. Die oligosulfidischen Organosilane gemäß der oben  
25 angegebenen allgemeinen Formel I sind an sich bekannt und können nach bekannten Verfahren hergestellt werden. Beispiele für vorzugsweise eingesetzte Organosilane sind die z.B. nach der BE-PS 787 691 herstellbaren, Bis-(trialkoxysilyl-alkyl)-oligosulfide wie Bis-(tri-  
30 methoxy-, -triäthoxy-, -trimethoxyäthoxy-, -tripropoxy-, -tributoxy-, -tri-i-propoxy- und -tri-i-butoxy-silyl-methyl)-oligosulfide und zwar insbesondere die Di-, Tri-, Tetra-, Penta-, Hexasulfide usw., weiterhin Bis- (2-tri-methoxy-, -triäthoxy-, -trimethoxyäthoxy-,  
35 -tripropoxy- und -tri-n- und -i-butoxy- äthyl) -oligosulfide und zwar insbesondere die Di-, Tri-, Tetra-,

1 Penta-, Hexasulfide usw., ferner die Bis-(3-trimethoxy-,  
-triäthoxy-, -trimethoxyäthoxy-, -tripropoxy-, -tri-n-  
butoxy- und tri-i-butoxy-silyl-propyl) oligosulfide  
und zwar wiederum die Di-, Tri-, Tetrasulfide usw  
5 bis zu Octasulfiden, des weiteren die entsprechenden  
Bis-(3-trialkoxysilylisobutyl)-oligosulfide, die  
entsprechenden Bis-(4-trialkoxysilylbutyl)-oligosulfide.  
Von diesen ausgewählten, relativ einfach aufgebauten  
Organosilanen der allgemeinen Formel I werden wiederum  
10 bevorzugt die Bis-(3-trimethoxy-, -triäthoxy- und  
tripropoxysilylpropyl)-oligosulfide, und zwar die  
Di-, Tri-, Tetra- und Pentasulfide, insbesondere die  
Triäthoxverbindungen mit 2, 3 oder 4 Schwefelatomen  
und deren Mischungen. Alk bedeutet in der allgemeinen  
15 Formel I einen zweiwertigen, geraden oder verzweigten  
Kohlenwasserstoffrest, vorzugsweise einen gesättigten  
Alkylenrest mit gerader Kohlenstoffkette mit 1 bis 4  
Kohlenstoffatomen.

20 Speziell geeignet sind auch die Silane mit der  
folgenden Strukturformel



30 Methoxianaloga, herstellbar nach der DE-AS 25 58 191.

Als oberflächenaktive Substanzen finden bevorzugt  
nichtionogene, kationische und anionische Tenside  
Verwendung. Ihre Konzentration in der Emulsion beträgt  
1 bis 7 Gew.%, bevorzugt 3 bis 5 Gew.%.  
35



1 Beispiele für derartige Tenside sind Alkylphenolpoly-  
glycolether, Alkylpolyglycolether, Polyglycole, Alkyl-  
trimethylammoniumsalze, Dialkyldimethylammoniumsalze,  
Alkylbenzyltrimethylammoniumsalze, Alkylbenzol-  
5 sulfonate, Alkylhydrogensulfate, Alkylsulfate.

Die zu modifizierenden natürlichen Füllstoffe, auch als  
Gemisch von zwei oder mehr dieser Füllstoffe, sind an  
sich in der Kautschuktechnologie bekannte Füllstoffe.

10 Wesentliche Voraussetzung für ihre Eignung ist das  
Vorhandensein von OH-Gruppen an der Oberfläche der  
Füllstoffteilchen, die mit den Alkoxigruppen der  
Organosiliciumverbindungen reagieren können. Es handelt  
sich um oxidische und silikatische Füllstoffe, die mit  
15 Kautschukem verträglich sind, und die für diese Ver-  
wendung notwendige Feinteiligkeit aufweisen.

Als natürliche Silikate sind besonders Kaoline oder  
Clays geeignet. Aber auch

20 Kieselgur oder Diatomeenerde können eingesetzt werden.

Als oxidische Füllstoffe sind beispielhaft zu nennen  
Aluminiumoxid, Aluminiumhydroxid oder -trihydrat und  
Titandioxid, die aus natürlichen Vorkommen gewonnen  
25 werden.

- Die Emulsion wird in derartigen Mengen mit der  
Füllstoffsuspension vermischt, daß die Konzentration  
der Organosiliciumverbindung 0,3 bis 15 Gew.-%,  
30 bevorzugt 0,3 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Füll-  
stoffmenge beträgt.

1 Die modifizierten Füllstoffe enthalten 0,3 bis 15 Gew.%, bevorzugt 0,3 bis 2 Gew.%, der Organosiliciumverbindungen, bezogen auf den trockenen Füllstoff.

5 Sie sind besonders geeignet zur Verwendung in vulkanisier- und formbaren Kautschukmischungen, die nach den üblichen Verfahren in der Gummiindustrie hergestellt werden.

10 Eine nachteilige Wirkung der auf den Füllstoffoberflächen eventuell adsorbierten oberflächenaktiven Substanzen ist nicht festzustellen.

Zu den geeigneten Kautschukarten zählen alle noch Doppelbindungen enthaltende und mit Schwefel sowie  
15 Vulkanisationsbeschleuniger(n) zu Elastomeren vernetzbare Kautschuke und deren Gemische. Insbesondere sind dies die halogenfreie Kautschukarten, vorzugsweise sogenannte Dien-Elastomere. Zu diesen Kautschukarten zählen beispielsweise, gegebenenfalls ölgestreckte,  
20 natürliche und synthetische Kautschuke, wie Naturkautschuke, Butadienkautschuke, Isoprenkautschuke, Butadien-Styrol-Kautschuke, Butadien-Acrylnitril-Kautschuke, Butylkautschuke, Terpolymere aus Äthylen, Propylen und zum Beispiel nichtkonjugierten Dienen.  
25 Ferner kommen für Kautschukgemische mit den genannten Kautschuken die folgenden zusätzlichen Kautschuke infrage:  
Carboxylkautschuke, Epoxidkautschuke, Trans-Polypentenamer, halogenierte Butylkautschuke, Kautschuke  
30 aus 2-Chlor-Butadien, Äthylen-Vinylacetat-Copolymere, Äthylen-Propylen-Copolymere, gegebenenfalls auch chemische Derivate des Naturkautschuks sowie modifizierte Naturkautschuke. Vorzugsweise werden Naturkautschuke und Polyisopren-Kautschuke eingesetzt und zwar allein  
35 oder in Mischungen miteinander und/oder jeweils in Mischung mit dem obengenannten Kautschuken.

1 Der modifizierte Füllstoff wird in der Menge zugemischt,  
daß der Gewichtsanteil der auf ihm enthaltenen Organo-  
siliciumverbindung zwischen 0,3 und 10 Gew.%, bevorzugt  
zwischen 0,3 und 2 Gew.%, bezogen auf den Kaut-  
5 schukanteil, liegt.

Dabei ist natürlich der vorgeschriebene Gesamtanteil des  
Füllstoffs in der vulkanisierbaren Kautschukmischung  
zu beachten.

Das bedeutet, daß sowohl die Gesamtmenge des einzu-  
10 setzenden Füllstoffs als auch eine Teilmenge modifiziert  
sein kann. Im letzteren Fall ist der noch fehlende  
Teil dann in nicht modifizierter Form zuzumischen.

15 Die erfindungsgemäß hergestellten modifizierten Füll-  
stoffe führen in den vulkanisierten Kautschukmischungen  
zu einer deutlichen Verbesserung der gummitechnischen  
Eigenschaften im Vergleich zu Mischungen, in die die  
Organosiliciumverbindung und der Füllstoff getrennt  
eingearbeitet wurden.

20

Es zeigt sich auch die Überlegenheit von Kautschuk-  
vulkanisaten, die den erfindungsgemäß hergestellten  
Füllstoff enthalten gegenüber Vulkanisaten mit einem

- 1 Die modifizierten Füllstoffe werden in folgenden Kautschukmischungen getestet:

Test Rezeptur 1 - Naturkautschuk

5	SMR 5, ML 4 = 68	100
	Füllstoff	100
	ZnO, RS	5
	Stearinsäure	2
10	Agerite Stalite	1
	Circo Light R.P.A.	4
	MBTS	1,25
	Schwefel	2,75

15

Test Rezeptur 2 - SBR 1500

	Ameripol 1502	100
	Füllstoff	150
20	ZnO, RS	3
	Stearinsäure	1
	D.E.G.	3
	TMTD	0,1
	MBTS	1,5
25	Schwefel	2.

Bei den verwendeten Emulgatoren, Organosiliciumverbindung und Füllstoffen handelt es sich um folgende Produkte:

30

Emulgatoren

- Marlophen 812 = Nonylphenolpolyglycolether (12 Ethylen-  
(CWH) oxideinheiten)
- 35 Marlophen 820 = Nonylphenolpolyglycolether (20 Ethylen-  
(CWH) oxideinheiten)

1 Marlowet GFW = Alkylphenolpolyglycolether  
(CWH)

Barquat MB 80 = Alkyldimethylbenzylammoniumchlorid (Lonza)

Organosiliciumverbindung

5 Si 69 = Bis- 3-(triethoxisilyl)propyl- tetrasulfan  
(Degussa)

A 189 = Mercaptopropyltrimethoxisilan  
(Union Carbide)

10

Clays

Suprex Clay, Hexafil (ECC), HEWP (ECC) Speswhite (ECC)  
(Huber)

15

Zur Beurteilung der gummitechnischen Eigenschaften  
der Vulkanisate werden folgende Werte ermittelt:

	Spannungswert = Modul	gemäß	DIN 53504
20	Firestone Ball Rebound	"	AD 20245
	Abriebwiderstand	"	DIN 53516
	Compression Set B	"	ASTM D 395
	GOODRICH Flexometer	"	ASTM D 623 A

25

30

35

1 Beispiel 1

Zu einer wässrigen Tensidlösung mit einer Konzentration von 40 g/l wird unter starkem Rühren Si 69 zugegeben, so daß die Konzentration an Si 69 in der gebildeten Emulsion 90 g/l beträgt. Sofort nach der Zubereitung werden 200 ml dieser Emulsion in eine Suspension von 6 kg Suprex Clay in 25 kg Wasser bei 40°C unter Rühren gegeben. Die Suspension wurde auf 85°C aufgeheizt, anschließend filtriert und getrocknet. In einem Versuch wurde auf das Aufheizen verzichtet. Das getrocknete Material wurde zuerst auf einer Zahnscheibenmühle und anschließend auf einer Stiftmühle vermahlen.

Eine Übersicht über die verwendeten Emulgatoren und die mit diesen in Naturkautschuk und Synthesekautschuk erzielten Resultate, ausgedrückt durch den Modul 300 zeigt Tabelle 1. Es kann festgestellt werden, daß mit allen verwendeten Emulgatoren eine deutliche Leistungssteigerung gegenüber der Referenzmischung mit einem unbehandelten Suprex Clay erzielt wurde.

Daß neben der besseren Handhabbarkeit der modifizierten Füllstoffe gegenüber einer Zugabe von Silan während des Einmischens in die Kautschukmatrix zusätzlich eine Leistungssteigerung erzielt werden kann, zeigt Beispiel 2.

Beispiel 2

Die Vorgehensweise erfolgte analog Beispiel 1. Als Emulgator wurde Marlophen 812 eingesetzt. Es wurden jeweils 0,3 bzw. 0,45 Gewichtsteile Silan auf 100 Gewichtsteile Suprex Clay aufgebracht. Zum Vergleich wurde neben dem wasserunlöslichen Si 69 das in diesen Mengen wasserlösliche A 189 verwendet. Die hiermit erhaltenen Produkte wurden wiederum in Natur- und



1 Synthesekautschuk eingearbeitet. Zum Vergleich wurde  
Si 69 in den entsprechenden Konzentrationen direkt in  
die Kautschukmischungen eingearbeitet. Tabelle 2 zeigt  
die erhaltenen Resultate. Es kann festgestellt werden,  
5 daß für das wasserunlösliche Si 69 eine Modifizierung  
des Füllstoffs der getrennten Zugabe in die Kautschuk-  
mischung überlegen ist.

In Beispiel 3 wird die Wirkungsweise bei weiteren  
10 Füllstoffen gezeigt.

### Beispiel 3

Es wurden drei verschiedene Füllstoffe mit 0,5 Gewichts-  
teilen Si 69, bezogen auf 100 Gewichtsteile Füllstoff  
15 in wässriger Suspension modifiziert. Zu einer Suspension  
von 16 kg Hexafil in 20 kg Wasser wurde unter Rühren  
eine Emulsion von 80 g Si 69 in 200 ml einer Lösung von  
Marlowet GFW mit einer Konzentration von 40 g/l bei  
Raumtemperatur zugegeben. Nach einer halben Stunde wurde  
20 die Suspension auf Bleche gefüllt und im Trockenschrank  
getrocknet. Die Aufarbeitung erfolgte wie in Beispiel 1.  
Das gleiche Verfahren wurde mit HEWP durchgeführt, wobei  
ein Teil der Einsatzmengen wie folgt geändert wurde:  
15 kg HEWP, 86 kg Wasser, 75 g Si 69. Als drittes  
25 wurden 30 kg fertig bezogener Speswhite slurry  
(=  $1,67 \text{ g/cm}^3$ , Feststoffgehalt 1,1 g/ml) mit 100 g Si 69  
in 200 ml Marlowet GFW-Lösung (Konzentration 40 g/l)  
zur Reaktion gebracht. Die Prüfergebnisse in Natur-  
und Synthesekautschuk zeigt Tabelle 3. Auch hier ist  
30 ein deutlicher Anstieg der Moduli zu verzeichnen.

Neben der Verbesserung der Moduli werden auch andere  
wichtige gummitechnische Daten durch das erfindungsge-  
mäßige Vorgehen verbessert. Dies wird durch Beispiel 4  
35 verdeutlicht.

1 Beispiel 4

Speswhite slurry wie in Beispiel 3 beschrieben wurde mit verschiedenen Mengen Si 69 modifiziert. Bezogen auf 100 Gewichtsteile Füllstoff wurden 0,5, 1, 1,8, 5 2,6 und 3,5 Gewichtsteile Si 69 eingesetzt. Hierzu wurden in die 200 ml Marlowet CFW-Lösung die entsprechenden Mengen an Si 69 zugegeben. Bei der höchsten Konzentration von 3,5 Gewichtsteilen wurde auf das Tensid verzichtet, da diese relativ große Menge keines 10 zusätzlichen Lösungsvermittlers bedarf. Als Vergleichssubstanz wurde ein Speswhite slurry ohne weitere Zugaben gleich aufgearbeitet. Die Aufarbeitung erfolgte wie in den vorhergehenden Beispielen beschrieben. Die 15 ermittelten gummitechnischen Daten in Natur- und Synthesekautschuk sind in den Tabellen 4 und 5 aufgelistet. Durch Zugabe größerer Mengen an Si 69 über 0,5 Gewichtsteile hinaus können weitere Verbesserungen der Eigenschaften erzielt werden.

20

25

30

35

35 30 25 20 15 10 5 1

Verwendetes Tensid	Modul 300	
	Naturkautschuk	Synthesekautschuk
Marlophen 812	9,6	7,4
Marlophen 812 <sup>1)</sup>	9,3	7,6
Marlophen 820	9,9	8,7
Marowet GFW	9,6	9,2
Barquat MB 80	10,1	9,6
Natriumdodecylsulfat	9,4	7,7
Alkylbenzolsulfonat	9,8	7,6
Referenzmischung (unbehandelter Clay)	8,5	5,0

1) Suspension wurde bei Raumtemperatur gerührt.

Tabelle 1 Wirkungsweise verschiedener Tenside bei der Modifizierung von Suprex Clay mit Si 69

	35	30	25	20	Modul 300		1
					Gew. Teile Silan	Naturkautschuk	Synthesekautschuk
Suprex Clay					0	7,5	4,6
"	"				0,3 Si 69	8,1	7,1
"	"			getrennte Zugabe	0,45 Si 69	8,6	6,2
"	"	modifiziert mit	0,3 Si 69			8,9	8,6
"	"	"	0,45 Si 69			9,6	10,0
"	"	"	0,3 A 189			8,3	6,9
"	"	"	0,45 A 189			8,3	7,1

Tabelle 2 Vergleich der getrennten Zugabe von Silan zur Kautschukmischung mit dem modifizierten Suprex Clay.

35 30 25 20 15 10 5 1

	Naturkautschuk		Synthesekautschuk	
	Modul 100	Modul 300	Modul 100	Modul 300
Hexafil modifiziert <sup>1)</sup>	3,8	11,2	5,4	8,3
" unmodifiziert	3,3	8,6	4,1	8,2
HEWP modifiziert <sup>1)</sup>	3,6	11,7	5,9	12,8
" unmodifiziert	3,5	8,9	3,5	6,3
Speswhite modifiziert <sup>1)</sup>	9,5	nicht mehr meßbar	9,9	nicht mehr Meßbar
" unmodifiziert	6,7	12,7	6,4	8,0

1) gemäß Beispiel 3

Tabelle 3 Erhöhung der Moduli verschiedener Füllstoffe im Vergleich zum unmodifizierten Füllstoff

35 30 25 20 15 10 5 1

Gewichtsteile Si 69	Modul 100	Abrieb- widerstand	Compression set	Firestone ball rebound	Goodrich Flexometer
0	6,7	332	55,8	53,5	149
0,5	9,5	267	35,9	53,5	111
1	10,7	295	33,0	53,8	103
1,8	10,7	290	31,6	54,0	100
2,6	11,0	265	30,0	55,6	96
3,5	11,3	254	28,3	55,9	95

Tabelle 4 Modifizierter Speswhite in Naturkautschuk



35 30 25 20 15 10 5 1

Gewichtsteile Si 69	Modul 100	Abrieb- widerstand	Compression set	Firestone ball rebound	Goodrich Flexometer
0	6,4	271	46,6	36,5	thermisch zer- stört nach 10 Minuten
0,5	9,9	256	25,6	37,9	194
1	10,8	256	22,0	37,8	141
1,8	11,5	280	21,5	40,5	127
2,6	12,1	238	19,6	41,3	117
3,5	11,9	261	19,3	39,8	123

Tabelle 5 Modifizierter Speswhite in Synthesekautschuk

1 Beispiel 5

Es wurde der Einfluß des Emulgators auf die Eigenschaften des Clays geprüft:

5 Tabelle 6

		<u>Modul 300 [mPa]</u>			
		a) Clay (unbeh.)	b) Clay + Si69	c) Clay + GFW	d) Clay + Si69 + GFW
10	Rezeptur 1 (Natur- kautschuk)	7,7	8,2	7,7	9,1
	Rezeptur 2 (SBR 1500)	5,5	6,7	5,7	8,5

15

Es zeigt sich, daß der Emulgator keinen Einfluß auf die gummitechnischen Eigenschaften des Clays hat, wie hier beispielhaft am Modul 300 nachgewiesen wurde

20 (Proben a, c).

Die Modifizierung von Clay mit Si69 in Dispersionen, die weniger als 3 Gew.-% Si69, bezogen auf die Menge der Dispersion, enthalten, aber keinen Emulgator, führt zwar zu einer gewissen Verbesserung des M 300-Werts

25 (Probe b). Diese kann jedoch aufgrund der ungenügenden Verteilung des Si69 in der Füllstoffdispersion nicht zu den guten Werten führen, die bei Verwendung von Si 69 in gleicher Konzentration in Kombination mit einem Emulgator erzielt werden (Probe d).

30

35

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**